

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 MINISTÈRE
 DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
 ET SCIENTIFIQUE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

(1) 1.591.995

cited against 88 pat

BREVET D'INVENTION

(21) Nº du procès verbal de dépôt 174.128 - Paris.
 (22) Date de dépôt 18 novembre 1968, à 13 h 35 mn.
 Date de l'arrêté de délivrance 4 mai 1970.
 (46) Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 12 juin 1970 (n° 24).
 (51) Classification internationale B 32 b B 29 d 9/00.

| | | | |
|--|--|----------------------------------|-----|
| 66042R-A FR-174128, R37. Ind Vinyls Inc. A25-A33. B32b B29d-09/00 (12-06-70)... VINYL POLYMER-THERMOPLASTIC POLYURETHANE LAMINATES.. | A15, INDEX, 18-11-68, •FR-1591095-Q. | A11-B5, A12-B7, A12-H2B, A12-S4. | 329 |
| <p><u>NEW</u> Laminated plastic structure comprises a vinyl polymer layer closely bonded by fusion, without adhesives, to a non-foamed thermoplastic polyurethane layer. The materials are simultaneously extruded and brought into contact while at their fusion temperature.</p> <p><u>USES</u> Multi-layer structures, especially hoses.</p> <p><u>SPECIFICALLY</u> Polyurethane is a thin skin; vinyl polymer is foamed; these materials alternate in stratified structure.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Improved bursting strength in hoses. E.g. a polyurethane external skin, 76-254 microns thick, improves bursting strength by about 7 kg/cm².</p> | | | |
| (30) Priorité conventionnelle : | | | |
| (32) (33) (31) | | | |

66042R

- 428-424.2

11/90

1970

FRANCE
GROUP.....
CLASS.....
RECORDED

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE

⑪ 1.591.995

⑮ Structure stratifiée et son procédé de préparation.

⑯ Invention :

⑰ Déposant : Société dite : INDUSTRIAL VINYLS, INC., résidant aux États-Unis d'Amérique.

Mandataire : Cabinet J. Bonnet-Thirion.

⑲ Priorité conventionnelle :

⑳ ㉑ ㉒

La présente invention concerne des structures en matière plastique stratifiées et leurs procédés de préparation et vise notamment les telles structures comportant un polyuréthane thermoplastique.

On peut classer d'une manière entrant les polymères synthétiques d'après leur comportement au chauffage. Ainsi, les polymères synthétiques se caractérisent soit par leur durcissement et levissement inusables au chauffage, peuvent être placés dans la catégorie des polymères thermocurcissables et ceux qui se caractérisent par ce qu'ils se ramollissent au chauffage et concourent susceptibles d'un nouveau ramollissement se ramollissant dans la catégorie des polymères thermoplastiques. Parmi les polymères thermocurcissables il y a ceux préparés par polymérisation de comonomères de vinyle, tels qu'acrylate de vinyle, chlorure de vinyle et leurs alliages, allylique vinylelique, diacrylique et analogues, styrène, itoponitrile, cyclopentadiène, et d'autres acryliques telles que méthacrylate de méthyle, carboxyles fluorés, et les succinide téréphtalique et analogues. Parmi les polymères thermocurcissables figurent les résines phénoliques telles que résines de phénol-formol, de resorcinol-formol, d'uréo-formol, de mélamine, les résines éthoxyliques et analogues. Un autre polymère synthétique classé jusqu'à ces temps derniers comme thermodurcissable est le polyuréthane.

Les résines de polyuréthane présentent certaines propriétés physiques intéressantes, telles que haute résistance à la traction et excellente résistance aux solvants et à l'abrasion, qui ont incité à les utiliser à la fabrication d'articles très divers. Couramment, on prépare les polyuréthanes par réaction entre un polyisocyanate, tel que tolylique isocyanate, et un composé à plusieurs groupes hydroxyle tel que polyéthylène glycol. Toutefois, d'une manière plus générale, on peut former les polyuréthanes par divers procédés connus du technicien, celui le plus répandu consistant à faire réagir des composés hydroxylés di- ou polyfonctionnels, par exemple polyesters ou polyéthers comportant des groupes hydroxyle terminaux, avec des isocyanates di- ou polyfonctionnels.

L'un des brevets antérieurs relatifs à ces procédés est le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.814.596 qui décrit les réactions de composés polyfonctionnels contenant des atomes d'hydrogène actif avec des polyisocyanates. Ces polyuréthanes se rangent parmi les résines thermocurcissables et, de ce fait, on ne peut que très difficilement les adapter à des techniques de traitement à haute vitesse telles que coulage. Si l'on ramollit les polyuréthanes thermocurcissables, par addition d'hydrocarbures dans le ramollissement ou le traitement, ou encore d'esters alcoolifiques classiques, on facilite leur mise en œuvre, mais en effet, il y a une perte de propriétés polyuréthane satisfaisantes. Les vêtements préparés à partir de tels polyuréthanes thermocurcissables ne se révêtent pas entièrement satisfaisants, car il faut les appliquer au substrat par un ou deux : tels qu'immersion, baignoire, ou projection, qui sont

deux deurs et il faut également faire un revêtement de plâtre fin.

Le revêtement qu'il faut appliquer est insuffisant, pour ce nombreux et diverses sont les contraintes.

Il n'est pas seulement nécessaire d'en faire la dalle en polyuréthane sous forme d'être renforcé parmi les résines thermoplastiques. Contrairement aux polyuréthanes et leur surcouche de ride, plus haut, sur lesquelles il faut faire, il est préférable d'utiliser pour la partie ci-dessous de la dalle, c'est à dire la partie de la dalle, "l'isolation", à faire l'applicatif et l'isolant.

Il existe plusieurs façons, on peut utiliser le revêtement de polyuréthane thermosensible ou thermique, ou en utilisant l'instigation de la diverses polyuréthanes, par immersion, projection ou bain réactif, ou en utilisant la technique de la réaction d'adhésion par quoi le revêtement thermique sur l'isolant en matière plastique à part, ou en imprégnant encoit le polyuréthane de chauffage de surcroissement thermique. Il est évident que la réaction est longue; de plus, il ne fait pas apparaître une adhésion forte entre le revêtement de polyuréthane et le isolant. De fait de la liberté continue reliant les couches d'une telle stratification, lorsque la couche en matière plastique est plus ou moins imprépondante au lieu d'être associée à l'autre ou aux deux autres couches.

En conséquence, compte tenu des difficultés que pose, suivant le technique précédent, l'obtention d'articles stratifiés satisfaisants comportant un polyuréthane thermosensible, la présente invention a pour but de proposer des structures stratifiées comportant un polyuréthane thermoplastique, incorporé au stratifié sous forme d'une ou plusieurs couches minces.

L'invention vise donc :

- des structures comportant un premier ou vinyle auquel adhère une mince couche de polyuréthane thermoplastique;
- des structures comportant un substrat en polyéthyle auquel adhère une mince couche de polyuréthane thermoplastique;
- des structures formées d'un même homogène de polyéthyle ou vinyle et de polyuréthane thermoplastique;
- un procédé d'application d'une mince couche de polyuréthane thermoplastique sur un substrat en polyéthyle ou vinyle;
- un procédé pour la formation d'un article comportant un vinyle et l'application d'un article comportant un article comportant une mince couche de polyuréthane thermoplastique;
- en utilisant ces deux, ainsi que l'outil qui a permis de la utilisation, pour la dernière invention qui, évidemment décrié, consiste à former des structures stratifiées en matière plastique et à ajouter une mince couche d'isolation de polyuréthane thermoplastique à la partie en polyéthyle ou vinyle ou en utilisant un buse en polyuréthane.

ne thermoplastique avec un polymère de vinyle thermoplastique convenable, puis en appliquant à ce mélange des températures de moulage pour obtenir une composition homogène et en opérant ensuite éventuellement le formage de la composition homogène. Suivant un autre aspect, l'invention vise la 5 réalisation de structures à plusieurs épaisseurs dont une épaisseur sur deux est en polyuréthane thermoplastique.

D'autres aspects de l'invention ressortiront de la description détaillée qu'on va maintenant donner en se référant aux dessins annexés, qui illustrent des modes préférés de réalisation de l'invention, et sur 10 lesquels :

les figures 1 et 2 représentent une structure tubulaire à plusieurs épaisseurs telle que tuyau d'arrosage ou analogue. L'âme ou substrat 10 est en un polymère de vinyle thermoplastique, tel par exemple que chlorure de polyvinyle, et sa paroi a une épaisseur classique, c'est-à-dire de 15 1,4 à 3,18 mm. À ce substrat adhère une pellicule mince 14 de polyuréthane, formée pendant boudinage simultané du substrat et de la pellicule. Grâce à l'adhérence exceptionnelle apparaissant entre le polyuréthane thermoplastique et le polymère de vinyle thermoplastique, grâce au procé 20 dé suivant l'invention, on constate que des tuyaux d'arrosage ainsi formés résistent nettement mieux à l'éclatement que les tuyaux d'arrosage en polymère de vinyle du commerce. On a par exemple constaté qu'un tuyau d'arrosage comportant une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique, d'environ 76 à 254 μ d'épaisseur, a une résistance à l'éclatement supérieure, d'environ 7 kg/cm², à celle de l'âme isolée et nettement su- 25 périeure à celles des tuyaux d'arrosage en vinyle du commerce.

Les figures 3 et 4 illustrent un autre mode de réalisation de structure stratifiée tubulaire qu'on peut préparer par le procédé suivant l'invention et qui peut servir de tuyau souple à essence ou analogue. Sui- 30 vant ce mode de réalisation, on revêt tant intérieurement qu'extérieurement une âme tubulaire 16, en polymère de vinyle thermoplastique, de pel- licules minces de polyuréthane thermoplastique 22 et 26. L'épaisseur de polyuréthane extérieure 22 assure une excellente résistance à l'usure et à l'abrasion et constitue avec la pellicule de polyuréthane intérieure 26 et l'âme 16 en polymère de vinyle, un tuyau souple et léger opposant 35 à l'éclatement une résistance exceptionnelle.

Les figures 5 et 6 illustrent encore un autre mode de réalisation de structure stratifiée tubulaire suivant l'invention, cette structure tubulaire étant formée de deux couches 30 et 34 de polymère de vinyle thermoplastique, renforcées par une pellicule mince 38 de polyuréthane 40 thermoplastique, interposée entre les couches et qui y adhère.

Le procédé d'extrusion simultanée de l'âme 10 et de la pellicule 14 représentées sur les figures 1 et 2 est illustré par la figure 7. La boudinage 42 d'extrusion simultanée permet de réaliser simultanément la pellicule 14 et l'âme 10 tubulaire 16 et de les réunir de manière adhérente

dans l'état de fusion partielle qu'elles présentent toutes deux pendant l'extrusion. L'adhérence ainsi obtenue est exceptionnelle.

La figure 8 représente à titre d'exemple une structure tubulaire composite réalisée suivant l'invention en une composition homogène préparée par malaxage d'un mélange de polymère de vinyle thermoplastique et d'élastomère de polyuréthane thermoplastique.

La figure 9 illustre un autre procédé d'extrusion conforme à l'invention, suivant lequel une première boudineuse 46 refoule l'âme tubulaire 10 en polymère de vinyle thermoplastique, une boudineuse 50 située en aval refoulant une pellicule mince 14 de polyuréthane thermoplastique sur la surface de l'âme 10, ce qui assure la réunion par fusion de la pellicule 14 et de l'âme 10, du fait que la pellicule thermoplastique est chaude à la sortie de la boudineuse.

La figure 10 illustre une autre application pratique de l'invention et représente en coupe transversale un seuil de porte comportant un support rigide 60, agencé pour être fixé au seuil par des clous, vis ou autres moyens convenables, formé d'un substrat en vinyle rigide thermoplastique et d'une pellicule mince 60 en polyuréthane thermoplastique relevant des parties choisies de sa surface. Un joint d'étanchéité souple 64, qui peut être aussi en polymère de vinyle thermoplastique, peut être de même protégé par une pellicule superficielle mince en polyuréthane thermoplastique et être agencé pour porter en se déformant contre une porte, fenêtre ou analogue. La pellicule mince de polyuréthane 68 est formée par extrusion ou par moulage sur le support et sur le joint de seuil, et destinée à résister à la forte abrasion que ces pièces sont destinées à subir. Grâce à la forte adhérence existant entre la pellicule de polyuréthane thermoplastique et le substrat en polymère de vinyle, on n'a pas à utiliser d'adhésifs.

Un autre dispositif d'étanchéité pour seuil est représenté en coupe transversale sur la figure 11, qui représente un substrat 72, un joint flexible 76 fixé de manière amovible au substrat et deux pellicules 80 et 81, en polyuréthane thermoplastique, adhérant aux faces exposées du substrat et du joint.

Suivant l'invention, on prépare des structures composites comportant une ou plusieurs épaisseurs de polymère de vinyle thermoplastique et une ou plusieurs épaisseurs, sous forme de pellicules minces, de polyuréthane thermoplastique.

Les polymères de vinyle utilisables à la préparation de produits industriels suivant l'invention se préparent à partir de monomères à insaturation éthylénique, par exemple halogénures de vinyle, tels que chlorure de vinyle et chlorure de vinylidène, oléfines telles qu'éthylène et propylène, esters d'acides insaturés tels qu'acétate de vinyle, méthacrylate et éthylacrylate ou carbures de vinyle aromatiques tels que styrène et analogues qu'il est classique de préparer par techniques de

polymérisation en solution, dispersion ou émulsion. Lorsqu'on désire obtenir un polymère de vinyle en mousse, on peut lui incorporer avant extrusion des agents soufflants libérant CO_2 (par exemple NaHCO_3), N_2 (par exemple azotures), NO_2 (par exemple composés nitrés) et analogues.

5 Les polyuréthanes thermoplastiques utilisés pour former les articles en matière plastique composites suivant l'invention sont des polyesters dérivés d'uréthanes qu'on peut par exemple préparer par réaction d'un polyester à terminaison hydroxyle, d'un diisocyanate aromatique et d'un alcoxydiol. Le rapport polyester et alcoxy diol/diisocyanate aromatique est tel qu'il ne subsiste pratiquement pas après la réaction de diisocyanate, de diol ou de polyester libre, n'ayant pas réagi. On peut préparer les polyuréthanes thermoplastiques en faisant réagir, par exemple, une mole d'un polyester à terminaison hydroxyle avec une à trois moles d'un alcoxydiol et avec deux à quatre moles d'un diisocyanate aromatique. On ajuste les proportions de corps actifs de manière à ce que l'équivalent molaire de diisocyanate aromatique soit égal aux équivalents molaires combinés de polyester et d'alcoxy diol présents dans le mélange en réaction.

20 Le polyester est un polyester à terminaison hydroxyle à poids moléculaire d'environ 500 à 5000 et on peut le préparer, par exemple; par estérification d'un acide dicarboxylique aliphatique, ou d'un de ses anhydrides, à l'aide de glyccl. On peut par exemple préparer des polyesters par estérification d'acides dicarboxyliques aliphatiques tels qu'acides adipique, succinique, sébacique ou analogues, ou de leurs anhydrides.

25 Les diols aliphatiques utilisables à la préparation du polyester sont des diols aliphatiques tels que 1,4-butane-diol, éthylène-glycol, triméthylène-diol, hexaméthylène-dicl, et analogues.

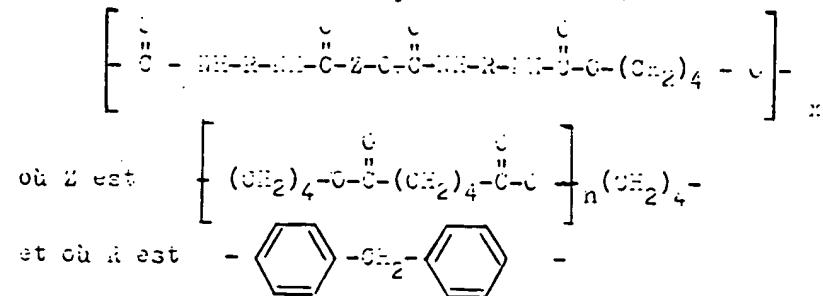
30 Les alcoxy diols utilisables à la préparation des polyesters d'uréthane employés suivant l'invention peuvent être des composés di(hydroxyalcoxy)-aromatiques tels par exemple que 1,4-bis(2-hydroxyéthoxy)benzène, 1,4-bis(3-hydroxypropoxy) benzène et analogues. On prépare de tels composés en faisant réagir de la chlorhydrine ou de l'oxyde d'alcoylidène avec un composé dihydroxylé convenable tel qu'hydroquinone, résorcinol et analogue.

35 Les diisocyanates servant à la préparation des polyesters d'uréthanes peuvent être, par exemple, du dichlorodiphénylméthane diisocyanate, du diméthidiphénylméthane diisocyanate, du 4,4'-diphénylméthane-diisocyanate et analogues.

40 Des lactamères de polyuréthane thermoplastique utilisables suivant l'invention sont les produits qu'on trouve dans le commerce sous les noms de brevet de "Texin" (Lucky Chemical Co.) et d'"Estar" (S.F.Cocarrier Chemical Co.). Comme c'est d'une manière générale dans les ouvrages suivants : "Textil Solids: Urethane Elastomers", article de Walker en-

1591995

70-77 et 84 ; "Urethane rubbers growing in use" article d'Adolf paru dans la Rubber World, volume 144, n°4, Juillet 1961, pages 67-71, "EXELI POLYSES", Nobay Chemical Co. ; "Data Sheet-Lexin 400", Nobay Chemical Co. Mars 1962, "Technical Information Bulletin 62-319", Nobay Chemical Co., 5 23 Janvier 1961 ; brevet canadien n° 1,340,610 publié le 1er Mai 1962 ; brevet des Etats-Unis n° 3,125,818 (exemple 12) publié le 3 Mars 1964, on peut décrire la "lexin" comme un élastomère de polyuréthane de nature thermoplastique obtenu en faisant réagir 20 à 100 parties en poids de diisocyanate avec 100 parties en poids de polyester, en ajoutant à ce mélange en réaction un agent de polymérisation réticulé tel que 1,4-butane diol. L'"Estatex" est un élastomère vraiment thermoplastique en ce sens que son durcissement thermique est virtuellement terminé, mais qu'il demeure quand même thermoplastique. On le prépare à partir de 4,4'-diphenyléthane diisocyanate, d'acide adipique et de 1,4-butandiol. On peut 10 représenter sa structure par la formule :



Le poids moléculaire moyen de l'élastomère est d'environ 36.000. Cet élastomère n'exige pas d'agent de vulcanisation tel que peroxydes et autres, et est thermoplastique bien que son durcissement thermique soit virtuellement parachevé. Le tableau ci-dessous résume et compare les propriétés physiques les plus importantes d'un élastomère thermoplastique type du genre décrit et d'un élastomère de polyvinyle plastifié classique.

25

TABLEAU

| Propriétés | Chlorure de polyvinyle | Polyuréthane thermoplastique |
|--|------------------------|------------------------------|
| Point de fusion (°C) | | |
| sous 0,1 kg/cm ² à 190°C | 42 | 42 |
| sous 0,1 kg/cm ² à 190°C | 42 | 42 |
| Densité, 25/4°C | 1,27 | 1,21 |
| 30 point de remolissement de l'iciat, °C | 52 | 52 |
| Charge de rupture (kg/cm ²) | 250 | 519,2 |
| point de fragilité (pour fracturissement à sec) | - 20°C | - 20°C |
| Résistance à la démarcation (h / cm) | 4,0 | 120 |
| Résistance aux raiures | inférieure à 24 h | inférieure à 24 h |
| 55 Résistance à la fissuration par flexion, | | |

| Propriétés | Chlorure de polyvinyle | Polyuréthane thermoplastique |
|---|------------------------|------------------------------|
| longueur de fissuration totale (mm) après 500.000 cycles à 23°C | 0,35 | 3,07 |
| Résistance à l'abrasion, perte (%) en 1000 cycles | 0,083 | 0,0035 |

Comme l'indiquent les chiffres cités ci-dessus, par exemple, et la figure 7 qui montre une pellicule mince compacte 14 de polyuréthane, les polyuréthanes thermoplastiques visés par l'invention sont des élastomères non en mousse. Par cette expression, on désigne un état bien connu du technicien.

Grâce à la réunion exceptionnellement intime obtenue par extrusion simultanée des articles composites en polymère de vinyle-polyuréthane thermoplastique réalisés suivant l'invention, ces articles présentent des propriétés qui ne correspondent pas seulement à la somme de celles des résines individuelles utilisées, mais sont supérieures à cette somme. On pense qu'on obtient cet effet grâce à l'adhérence exceptionnelle qui apparaît entre le polymère de vinyle et le polyuréthane thermoplastique et qu'on ne saurait obtenir par les procédés antérieurs de revêtement d'articles à l'aide d'un polyuréthane thermodurcissable. Les exemples ci-dessous illustrent les modes préférés de mise en oeuvre de l'invention. Ces exemples sont dépourvus de tout caractère limitatif.

20

Exemple 1

On prépare une composition de polymère de vinyle thermoplastique contenant du chlorure de polyvinyle, du diisoctyl phtalate servant de plastifiant primaire, de l'huile de soja époxydée servant de plastifiant secondaire et du carbonate de calcium broyé mécaniquement. On envoie cette composition dans un caisson de stockage pour l'utiliser ultérieurement à la préparation de tubes, qu'on soumet à des essais indiqués dans les exemples ci-dessous.

Simultanément, on prépare un polyuréthane thermoplastique linéaire à partir de diphenylméthane-p,p'-diisocyanate, d'acide adipique et de butanediol-1,4. On dépose aussi cette composition dans un caisson d'emmagasinage pour utilisation ultérieure suivant les exemples cités ci-dessous.

Exemple 2

On soumet à des extrusions séparées, mais simultanées, par le procédé illustré par la figure 7, le chlorure de polyvinyle et le polyuréthane thermoplastique décrits dans l'exemple 1 pour former un tube à paroi d'une épaisseur de 1,76 mm, auquel adhère une pellicule extérieure mince de polyuréthane thermoplastique, d'une épaisseur de 1,254 mm. Ce tube est utilisable comme tuyau souple d'arrosage. On détermine par essai sa résistance à l'éclatement et l'on constate qu'elle est de 15,75 kg/cm².

40 Pour le comparer au tuyau d'arrosage décrit ci-dessus, préparé suivant l'invention, on détermine par essai la résistance à l'éclatement d'un tuyau d'arrosage à paroi de 2,67 mm d'épaisseur, mais formé seulement ce

15-1995

chic ~~de~~ de polyvinyle, et l'on constate qu'elle n'est que de 0,75 kg/cm².

Le titre de l'arrosage supplémentaire, on détermine la résistance à l'éclatement d'un tuyau simple en vinyle du commerce, à l'âme formée de déchets, portant une pellicule superficielle de chlorure de polyvinyle ; on constate qu'elle est de 1,9 kg/cm². Le tuyau de vinyle du commerce a une ~~petit~~ d'une épaisseur de 2,03 à 2,16 mm.

Exemple 3

On boudine simultanément les compositions décrites pour former un tuyau d'arrosage à paroi d'une épaisseur quelle ~~échelle~~ une mince pellicule extérieure, une épaisseur de polyuréthane thermoplastique. On constate que la résistance à l'éclatement du tuyau d'arrosage ainsi réalisé est de 17,15 kg/cm².

On prépare un second tuyau d'arrosage formé uniquement de polyvinyle, à paroi d'une épaisseur de 2,29 mm. La résistance à l'éclatement de ce tuyau est de 14 kg/cm².

On détermine la résistance à l'éclatement d'un tuyau en vinyle du commerce formé d'une âme tubulaire intérieure en chlorure de polyvinyle, et d'une pellicule extérieure, de polyvinyle de haute qualité : on constate qu'elle est de 1,9 kg/cm². L'épaisseur de paroi du tuyau en commerce varie entre 2,03 et 2,16 mm.

Exemple 4

On prépare deux tuyaux d'arrosage. On réalise le précédent suivant l'invention ; il comprend une âme tubulaire en chlorure de polyvinyle (CPV, à paroi d'une épaisseur de 2,16 mm. On prépare le second tuyau d'arrosage en polyvinyle du commerce, de qualité supérieure, en donnant une épaisseur de 2,29 mm. On réalise à partir de chaque composition diverses tronçons tubulaires. Les vitesses de boudinage variables. On détermine par l'essai et l'expérimentation les résistances à l'éclatement des deux tuyaux préparés. Les vitesses de boudinage et les résistances des tronçons sont indiquées ci-dessous.

On détermine par le procédé suivant l'invention ; il comprend une âme tubulaire en chlorure de polyvinyle de 2,16 mm, et une pellicule extérieure, d'une épaisseur de 0,127 mm. On détermine par l'essai et l'expérimentation les résistances à l'éclatement des deux tuyaux préparés. Les vitesses de boudinage et les résistances des tronçons sont indiquées ci-dessous.

RÉSISTANCE À L'ÉCLATEMENT

| <u>VITESSE DE BOUTINAGE</u> | <u>CPV (2,16 mm)</u> | <u>CPV (2,29 mm)</u> |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 3,1 | 17,15 kg/cm ² | 14 kg/cm ² |
| 5,1 | 17,50 kg/cm ² | 14 kg/cm ² |
| 7,0 | 16,45 kg/cm ² | 14,55 kg/cm ² |
| 9,0 | 17,15 kg/cm ² | 14 kg/cm ² |
| 10,0 | 17,50 kg/cm ² | 14 kg/cm ² |

Exemple 5

Dans cet exemple, on prépare deux tuyaux d'arrosage, l'un entière-

ment formé de chlorure de polyvinyle du commerce et l'autre formé par boudinage d'un mélange à 94 % de chlorure de polyvinyle et à 6 % de polyuréthane thermoplastique (tel que décrit dans l'exemple 1). Ce dernier tuyau est formé de chlorure de polyvinyle et du polyuréthane mélangés de manière homogène par malaxage et chauffage opérés conjointement dans la boudineuse. On compare alors les propriétés des deux tuyaux souples. Les résultats sont portés ci-dessous.

| | <u>CPV</u> | <u>Mélange</u> |
|--|------------|----------------|
| Dureté Shore, échelle A | 85 | 85 |
| 10 Charge de rupture (kg/cm ²) | 125,7 | 145,6 |
| Module d'élasticité, 10°C | 1197 | 1159 |
| Allongement à rupture (%) | 292 | 324 |

On obtient des résultats analogues sur des tuyaux formés de mélange contenant 85 à 94 % de chlorure de polyvinyle et 15 à 6 % de polyuréthane thermoplastique.

Quand on désire obtenir des articles de forme autre que tubulaire, on porte le mélange de polymère de vinyle et de polyuréthane à la température de moulage pour obtenir une composition homogène, puis on soumet celle-ci aux processus classiques de formage d'articles en matière plastique.

Bien entendu, on peut préparer des articles du genre décrit quand le substrat en polymère de vinyle est sous forme de mousse. Suivant cet aspect de l'invention, on mélange à la composition de base du polymère de vinyle choisi un agent soufflant tel qu'indiqué plus haut, à raison de 6 à 100 g d'agent soufflant par 45 kg de composition de polymère, avant boudinage. Pour obtenir un fonctionnement optimum de la boudineuse et une qualité de surface optimale, on utilise de préférence 20 à 40 g d'agent soufflant par 45 kg de composition de polymère de vinyle.

On peut ajouter l'agent soufflant à l'état sec ou pâteux. Le mieux est de l'ajouter à la composition de polymère de vinyle sous forme de pâte contenant 50 à 70 % d'agent soufflant dans du dioctylmalate.

Dans les exemples ci-dessus, on forme de préférence les articles stratifiés composites par extrusions simultanées comme illustré par la figure 7. La boudineuse à chlorure de polyvinyle a un diamètre de 51 à 55 mm et comprend quatre zones de chauffage maintenues à des températures croissantes d'environ 130, 140, 150 et 171°C. La boudineuse à polyuréthane a un diamètre d'environ 30 mm et s'étend en travers de deux zones de chauffage maintenues à des températures d'environ 160 à 171°C. Les boudineuses refoulent les compositions vers au moins une, et de préférence plusieurs filières portées aux mêmes températures que les têtes d'extrusion. Alors qu'elles sont encore chaudes à la sortie des boudineuses, les compositions se rejoignent pour fondre ensemble les couches de chlorure de polyvinyle et de polyuréthane. Si l'article préparé est creux, il y a un tuyau intérieur, et l'air peut entrer par un orifice dans la filière

pour éviter que le tube ne s'aplatisse. L'article passe alors dans un bain d'eau qui le refroidit brusquement. On chasse ensuite l'eau par soufflage et, si l'article est tubulaire, on le coupe à la longueur voulue. On trouvera d'autres détails sur l'appareil décrit ci-dessus et sur 5 le procédé de formage d'articles dans le brevet déposé aux Etats-Unis par la demanderesse sous le n° 3.391.960, publié le 10 juillet 1967.

Quand l'article à préparer doit comporter un substrat en mousse de chlorure de polyvinyle, on introduit dans la boudineuse une quantité dessé d'agent soufflant de manière à ce que cet agent se décompose à la 10 sortie de la tête d'extrusion. Ainsi, pour que la composition se mette à mousser au moment de l'extrusion, il est essentiel que l'agent soufflant ait un point de décomposition correspondant au point de fusion du chlorure de polyvinyle, c'est-à-dire de 160 à 166°C.

Bien entendu, les compositions thermoplastiques servant à préparer 15 des articles suivant l'invention pourront contenir des agents d'addition classiques tels que charges, pigments, colorants, stabilisants, plastifiants et analogues.

Il est aussi bien entendu qu'on pourra préparer suivant l'invention des articles très divers, entre autre ganses et bordures pour meubles, 20 revêtements de plafond et de plancher, profilés pour fenêtres, panneaux de carrosserie, emballages perdus pour tuiles, caissons à mortier, flacons non consignés pour boissons douces et analogues.

Bien entendu, on pourra apporter aux modes de mise en œuvre décrits diverses modifications et variantes, la description ci-dessus n'ayant au- 25 cun caractère limitatif.

RESULTAT

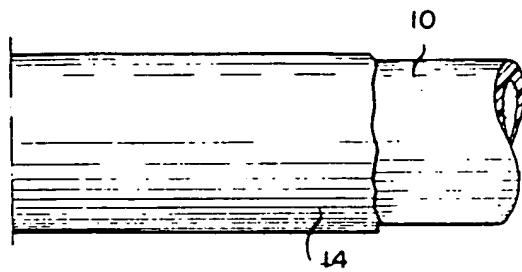
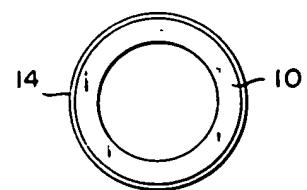
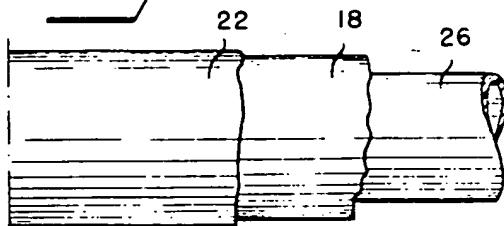
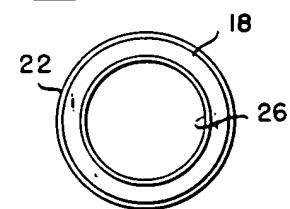
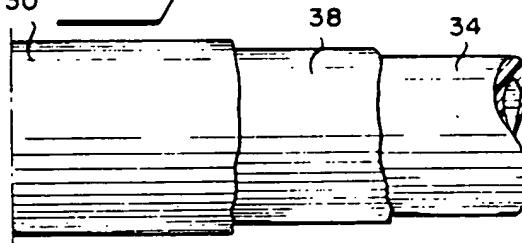
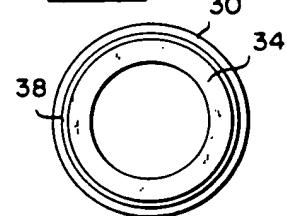
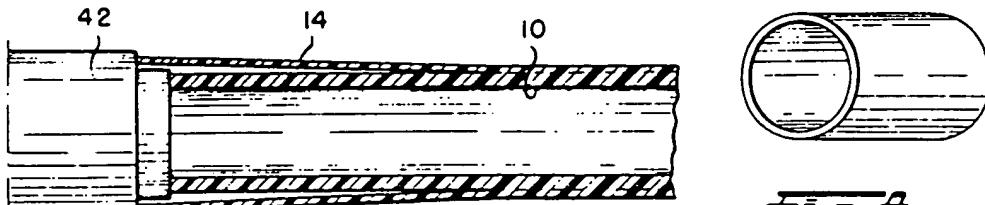
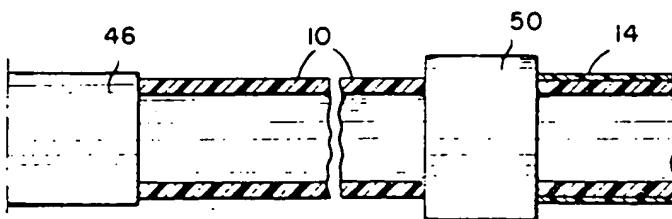
1°) Une structure stratifiée comprenant une couche de polymère de vinyle adhérent fortement à une couche de polyuréthane thermoplastique non en mousse, cette adhérence étant assurée par fusion sans qu'on ait 30 à utiliser d'adhésifs.

2°) Une telle structure, remarquable par ailleurs par les points suivants, pris séparément ou en combinaisons :

- a) la couche de polyuréthane est une pellicule mince ;
- b) la structure comporte plusieurs couches, dont l'une sur deux est 35 formée par une pellicule mince de polyuréthane ;
- c) la couche de polymère de vinyle est une couche de mousse de ce polymère ;
- d) la couche de polymère de vinyle est tubulaire ;
- e) la pellicule de polyuréthane thermoplastique adhère aux faces 40 intérieure et extérieure de la couche tubulaire suivant d).

3°) Un procédé pour la formation d'une structure stratifiée comportant des couches de polymère de vinyle et de polyuréthane thermoplastique qui adhèrent fortement l'une à l'autre sans addition d'adhésifs, consistant essentiellement à former par extrusion une couche de polymère de vinyle et une pellicule mince de polyuréthane thermoplastique, et à mettre 45 ces deux couches en contact pendant qu'elles sont à leur température de fusion pour faire apparaître ainsi entre elles une réunion par fusion avec forte adhérence.

4°) Un tel procédé, remarquable par ailleurs en ce qu'on forme la 50 pellicule mince de polyuréthane par extrusion simultanément à celle de la couche de polymère de vinyle.

Fig. 1Fig. 2Fig. 3Fig. 4Fig. 5Fig. 6Fig. 7Fig. 8Fig. 9

1591995

21. 11-2

Fig. 10

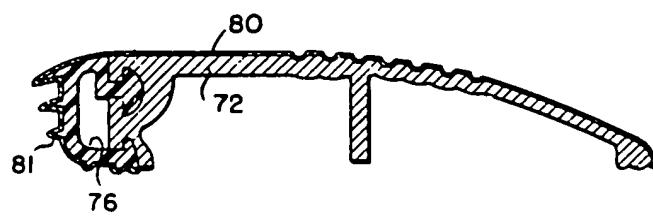
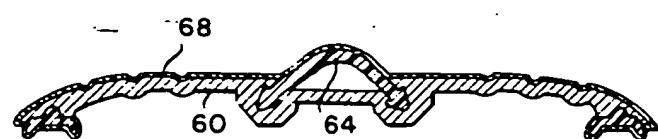


Fig. 11

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.